

Die IR-Spektren der Salze (in Nujol, Kel-F, Hexachlorbutadien) zeigen eine starke Intensivierung der C=C-Schwingungen, eine Intensitätsverminderung und Verschiebung nach höheren Frequenzen im  $\gamma$ -Schwingungsbereich und im CsBr-Bereich eine breite und sehr intensive Bande bei  $339\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische Valenzschwingungsbande des  $\text{SbCl}_6^-$ ).

Durch Umsetzung mit den entsprechenden Di- und Triarylmethylchloriden in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  und Ausbeutebestimmung der Produkte wurden die Acceptorstärken der Carboniumionen für Chlorid-Ionen ermittelt. Sie nehmen in der Reihenfolge Triphenylmethyl $^+$  < (4) < (1), (2) < (3) zu. Bei der Reaktion von (4) mit Triphenylchlormethan in  $\text{CHCl}_3$  stellt sich ein Gleichgewicht ein, das zu 66–69 % auf der Seite des Triphenylmethyl-hexachloroantimonates liegt. Mit Triphenylmethyl-äthyläther reagiert (1) unter Bildung von Benzhydryl-äthyläther. Die Reaktion von (1) mit Wasser oder 2 N NaOH liefert als Hauptprodukt Dibenzhydryl-äther, daneben bilden sich Benzhydrylchlorid [innere Rückkehr des Chlorid-Ions] sowie Benzophenon und Diphenylmethan [Hydridübertragung zwischen Benzhydryl und (1)]. Schüttelt man die in wasserfreiem Benzol suspendierten Salze mit Wasser oder 2 N NaOH, so erhält man aus (1) und (3) die Diarylchlormethan-Verbindung als Hauptprodukt neben Bis-(diarylmethyl)-äther (Grenzflächeneffekt). Das Salz (4) liefert unter den gleichen Bedingungen nur Dimesitylcarbinol. Mit Aromaten ( $\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_5$ ) reagiert (1) bei Raumtemperatur unter Friedel-Crafts-Alkylierung in p-Stellung zum Rest  $\text{R}'$ ; Ausbeuten:  $\text{R}' = \text{H}$ : 22–29 %,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ : 40–42 %,  $\text{R}' = \text{OCH}_3$ : 61–65 %. In Benzol reagiert (1) mit Benzhydryl zu Triphenylmethan (93 %),  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl-p-xylol (6 %), Benzophenon und Diphenylmethan. Die Umsetzung der Salze mit Äthanol oder Methanol führt zu den Diphenylmethyl-alkyläthern.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 38]

[1] 5. Mitteilung über stabile Carboniumionen. — 4. Mitteilung: H. Volz, Tetrahedron Letters 1964, 1899.

[2] H. Volz, Angew. Chem. 75, 921 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 622 (1963).

[3] H. J. Dauben jr., L. R. Honnen u. K. U. Harmon, J. org. Chemistry 25, 1442 (1960).

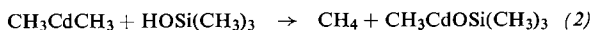
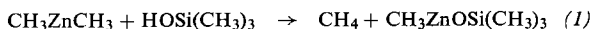
[4] Wir danken Dr. H. A. Brune für die Aufnahme der Spektren.

## Heterosiloxane des Zinks und Cadmiums

Von Dr. F. Schindler, Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und cand. chem. U. Krüger

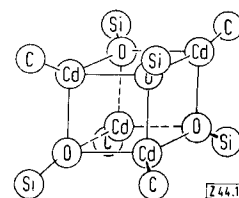
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Durch Umsetzung von Dimethylzink und Dimethylcadmium mit Trimethylsilanol gelang uns die Synthese von Verbindungen mit den bislang unbekannten Struktureinheiten  $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$  und  $\text{Si}-\text{O}-\text{Cd}$ . In ätherischer Lösung wird schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ Methan entwickelt und anschließend lassen sich durch Vakuumsublimation hohe Ausbeuten an Tetramethylzink- oder Tetramethylcadmo-siloxan [(1) bzw. (2)] isolieren:



Die Verbindungen (1) und (2) bilden farblose Kristalle, die in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Sie zeigen in solchen Lösungsmitteln überraschenderweise vierfache Molekulargewichte. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (1) in  $\text{CCl}_4$  weist nur zwei scharfe Signale der relativen Intensität 1:3 auf. Das gleichartige Spektrum von (2) läßt zusätzlich symmetrisch zum Signal der cadmiumständigen Methylgruppe die Satelliten der  $^1\text{H}-\text{C}-^{111}\text{Cd}$ - und  $^1\text{H}-\text{C}-^{113}\text{Cd}$ -Kopplungen erkennen. Auf Grund dieser Ergebnisse ist für (1) und (2) eine Cubanstruktur der Punktgruppe  $\bar{4}$  zu diskutieren, in der die Metall- und Sauerstoff-

atome in jeweils vierbindigem Zustand die Ecken des — möglicherweise etwas verzerrten — Würfels besetzen.



Coates et al. [1] kamen kürzlich für Alkylzinkalkoxyde  $\text{RZnOR}$  zu ähnlichen Resultaten. Eine Röntgenstrukturanalyse soll unseren Strukturvorschlag endgültig sichern.

	$[\text{CH}_3\text{ZnOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	$[\text{CH}_3\text{CdOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$
Subl.-Temp.	125 °C/1 Torr	135 °C/1 Torr
Zers.-Temp.	150 °C	145 °C
$^1\text{H}$ -NMR [a]		
$\delta(\text{CH}_3\text{Si})$	— 9.5 Hz	— 8.0 Hz
$\delta(\text{CH}_3\text{M})$	+35.0 Hz	+18.2 Hz
$\text{J}(^1\text{H}-\text{C}-^{111}\text{Cd})$	—	$\pm 80.5\text{ Hz}$
$\text{J}(^1\text{H}-\text{C}-^{113}\text{Cd})$	—	$\pm 84.0\text{ Hz}$
IR [b]		
$\nu(\text{Si}-\text{O})$	862 $\text{cm}^{-1}$	869 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{Si}-\text{C})$	676 $\text{cm}^{-1}$	680 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{M}-\text{C})$	541 $\text{cm}^{-1}$	442 $\text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{M}-\text{O})$	437 $\text{cm}^{-1}$	409 $\text{cm}^{-1}$

[a] Bei 60 MHz und 35 °C in  $\text{CCl}_4$  mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

[b] In Nujol.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 44]

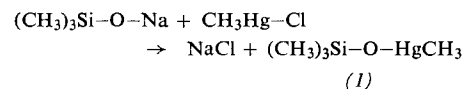
[1] G. E. Coates u. D. Ridley, J. chem. Soc. (London) 1965, 1870.

## Trimethylsiloxymethylquecksilber und Trimethylsiloxydimethylthallium

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und Dr. F. Schindler

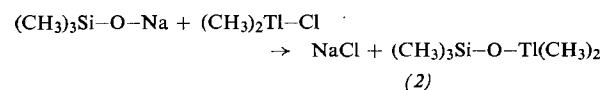
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Die zur Synthese von Heterosiloxanen des Zinks und Cadmiums angewendete Reaktion der Metallorganyle mit Silanolen [1] ist zur Darstellung von Heterosiloxanen zweiwertigen Quecksilbers mit der Gruppierung  $\text{Si}-\text{O}-\text{Hg}$  nicht geeignet. Wir fanden aber, daß dieser Verbindungstyp durch die Umsetzung von Organoquecksilberhalogeniden mit Alkalisilanolaten in Tetrahydrofuran (1 Std. bei 65 °C) leicht zugänglich ist:

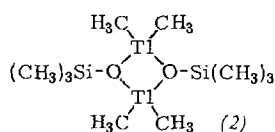


Die Verbindung (1) bildet farblose sublimierbare Kristalle [2],  $\text{Fp} = 52^\circ\text{C}$ , die in organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich sind und in Benzol einfaches Molekulargewicht zeigen. Dies steht in auffallendem Gegensatz zu den Befunden bei  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{ZnCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CdCH}_3$ , für die jeweils das vierfache Molekulargewicht nachgewiesen wurde. Die Acceptorstärke des Quecksilbers ist offenbar wesentlich geringer als die des Zinks und Cadmiums.

Ähnlich haben wir aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$  und Dimethylthalliumchlorid als erstes Heterosiloxan mit einer  $\text{Si}-\text{O}-\text{Tl}$ -Gruppe das Trimethylsiloxydimethylthallium (2) dargestellt:



Die Verbindung bildet farblose sublimierbare Kristalle,  $F_p = 98-100^\circ\text{C}$ , die sich in organischen Lösungsmitteln mit doppeltem Molekulargewicht lösen. Sie entspricht damit den analogen Heterosiloxanen des Aluminiums, Galliums und Indiums [3-5].



	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOHgCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOTi(CH}_3)_2$
Sublimations-Temp.	$50^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$	$90^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$
IR [a]	$\nu(\text{Si}-\text{C})$ 673 $\text{cm}^{-1}$	668 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{M}-\text{C})$ 552 $\text{cm}^{-1}$	533 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{M})$ 903/484/470/312 $\text{cm}^{-1}$	922/408/311 $\text{cm}^{-1}$
NMR [b]	$\delta \text{CH}_3\text{Si}$ -2,0 Hz	+7,2 Hz
	$\delta \text{CH}_3\text{M}$ -45,0 Hz [c]	-51,5 Hz [d]
	J ( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ )Si 117 Hz	116 Hz
	J ( $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ ) 6,65 Hz	6,6 Hz
	J ( $^1\text{H}-\text{C}-\text{M}$ ) 196,5 Hz	371/368 Hz

[a] In Nujol.

[b] In  $\text{CCl}_4$  bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

[c] Von  $^1\text{H}-\text{C}-^{199}\text{Hg}$ -Satelliten begleitet.

[d] Durch  $^1\text{H}-\text{C}-^{203}\text{Tl}$ - und  $^1\text{H}-\text{C}-^{205}\text{Tl}$ -Koppelung vollständig in zwei Dubletts aufgespalten.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 45]

[1] F. Schindler, H. Schmidbaur u. U. Krüger, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Oktober 1965.

[2] Kristallographische Untersuchungen haben gezeigt, daß (1) tetragonale Kristalle bildet, deren Elementarzelle bei den ungefähren Dimensionen von  $a = 9,1$  und  $b = 14,0$  Å acht Moleküle enthält (E. Hellner u. A. Dittmar, persönliche Mitteilung).

[3] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 169, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152, 201 (1965).

[4] H. Schmidbaur, J. organomet. Chemistry 1, 28 (1963).

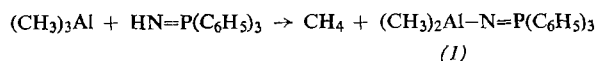
[5] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

## Metallorganische Derivate von Phosphin-iminen

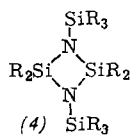
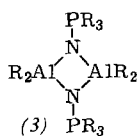
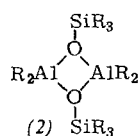
Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur, cand. chem. G. Kuhr und cand. chem. U. Krüger

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Triphenylphosphin-imin [1] reagiert schon bei Raumtemperatur mit Trimethylaluminium in Diäthyläther unter Methanentwicklung. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in hohen Ausbeuten Triphenylphosphinimino-dimethylaluminium (1) isolieren, wenn man nach Abziehen des Äthers den Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.



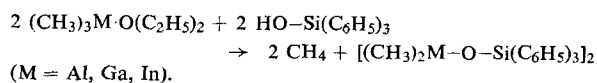
Die Verbindung (1) bildet farblose Kristalle, die an feuchter Luft langsam verwittern. Die Verbindung ist nach osmotrischen Molgewichtsbestimmungen in Benzol dimer. Ihr  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett der Phenylwasserstoffe und ein Singulett der Methylwasserstoffe, deren Flächenverhältnis 2,5:1 dem theoretisch geforderten entspricht. Das IR-Spektrum läßt ebenso wie das NMR-Spektrum Analogien zu den isoelektronischen Alumosiloxanen (2) [2] erkennen. Für (1) ist daher die Struktur (3) anzunehmen,



so daß nunmehr drei isostrukturelle Isostere mit den Grundgerüsten (2) [2], (3) und (4) [3] bekannt sind.

Aus Triphenylphosphin-imin und Gallium- oder Indiumtrimethyl lassen sich ähnlich Triphenylphosphinimino-dimethylgallium (5) bzw. -indium (6) erhalten, von denen (5) ebenfalls dimer ist, (6) aber eine etwas geringere Assoziation zeigt. In ihren spektroskopischen Daten entsprechen sie weitgehend der Aluminium-Verbindung (1).

Die für vergleichende spektroskopische Untersuchungen wichtigen Isostere (7)-(9) sind alle dimer und entstehen aus dem Trimethylmetall-Äther-Addukt und Triphenylsilanol unter Methanentwicklung:



	$F_p [^\circ\text{C}]$	$^1\text{H-NMR [Hz] [a]$	
		$\delta \text{CH}_3$	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
(1) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$	272	+80,3	-448
(5) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$	238	+52,5	-444
(6) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]_{1,5}$	230-232	+50,0	-445
(7) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$	196-198	+71,5	-449
(8) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]_2$	177-182	+34,4	-447
(9) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-\text{In}(\text{CH}_3)_2]_2$	154-157	+26,8	-446

[a] Bei 60 MHz in  $\text{CCl}_4$  mit Tetramethylsilan als internem Standard. Negative Werte für niedrigere Feldstärken.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 46]

[1] Triphenylphosphinimin ist isoster mit Triphenylsilanol.

[2] H. Schmidbaur, Angew. Chem. 77, 169, 206 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 152, 201 (1965); J. organomet. Chemistry 1, 28 (1963).

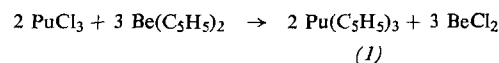
[3] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963); P. Geymayer u. E. G. Rochow, Angew. Chem. 77, 618 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 592 (1965).

## Tri-cyclopentadienyl-plutonium

Von Prof. Dr. F. Baumgärtner, Prof. Dr. E. O. Fischer, Dr. B. Kanellakopulos und Dipl.-Chem. P. Laubereau

Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule München  
und Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg

Durch Umsetzen von Plutonium mit Chlor und  $\text{CCl}_4$  bei  $880^\circ\text{C}$  erhielten wir reines, smaragdgrünes  $\text{PuCl}_3$  (isoliert durch Sublimation), das in einer Schmelze von  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  bei ca.  $70^\circ\text{C}$  zu Tri-cyclopentadienyl-plutonium (1) weiterreagierte.



Die moosgrüne Verbindung (1) ist der erste reine Cyclopentadienylkomplex eines Transurans. Nach Absublimieren des überschüssigen  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  konnte er im Hochvakuum bei  $140-165^\circ\text{C}$  an einem wassergekühlten Finger mit mehr als 60 % Ausbeute isoliert werden. Das völlig chloridfreie Produkt ist extrem luftempfindlich und monomer löslich in Benzol. Es wird von argon-gesättigtem Wasser unter Gasentwicklung und Bildung eines blauen Rückstandes, von luftfreier 1 N HCl und von halbkonzentrierter Salpetersäure unter Bildung der blauen Lösung des  $\text{Pu}^{3+}$  angegriffen.

Bei Raumtemperatur läßt sich die Verbindung unter Schutzgas wochenlang unverändert aufbewahren.  $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  beginnt ab  $180^\circ\text{C}$  zu sintern und zersetzt sich oberhalb  $195^\circ\text{C}$ .

Die IR-Spektren, aufgenommen an polykristallinen Proben in Nujol/Hostafion, bewiesen das Vorhandensein von symme-